

超音波による希土類六硼化物の4f電子状態の研究

著者	中村 慎太郎
号	1281
発行年	1992
URL	http://hdl.handle.net/10097/25273

氏名・（本籍）	なか むら しん た ろう 中 村 慎 太 郎
学位の種類	博 士（理 学）
学位記番号	理 博 第 1 2 8 1 号
学位授与年月日	平 成 4 年 6 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）物理学専攻
学位論文題目	超音波による希土類六硼化物の4f電子状態の研究
論文審査委員	（主査） 教 授 小松原 武 美 教 授 中 川 康 昭 助 教 授 後 藤 輝 孝

論 文 目 次

第一章 序論

1-1. 電子格子相互作用

1-2. 四重極応答理論

1-2-1. 弾性定数と対称性

1-2-2. 結晶場

1-2-3. 四重極-歪み相互作用

1-2-4. 歪み感受率

1-2-5. 磁場中の弾性定数

1-2-6. 四重極-四重極相互作用が存在するときの弾性定数

1-3. 希土類六硼化物の諸物性

1-3-1. 結晶構造

1-3-2. CeB_6

1-3-3. $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$

1-3-4. PrB_6 , NdB_6

1-3-5. GdB_6 , TdB_6

1-3-6. SmB_6

1-4. 研究の目的

第2章 実験方法

2-1. 超音波測定

2-2. 圧電トランスデューサと接着剤

2-3. ZnO 圧電膜の製作

2-3-1. ZnO 圧電膜

2-3-2. スパッタ装置の構成

2-4. 低温測定

2-4-1. ZnO トランデューサによる測定

2-4-2. ^3He クライオスタット

2-4-3. 二軸ゴニオメーター

2-4-4. 希釈冷凍機

2-4-5. 希釈冷凍用同軸パイプ

2-5. 単結晶試料

第3章 局在 4 f 電子系と高密度近藤系 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$

3-1. 実験結果

3-1-1. LaB_6 , GdB_6

3-1-2. PrB_6 , NdB_6 , TbB_6

3-1-3. CeB_6

3-1-4. $\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{B}_6$

3-1-5. $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$

3-2. 四重極応答理論による実験結果の解析と考察

3-2-1. PrB_6 の C_{44} の解析

3-2-2. NdB_6 の C_{44} の解析

3-2-3. 高温領域の $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ($x=1.0, 0.5, 0.25$) の C_{44} の解析

3-2-4. $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ($x=0.5, 0.25$) の低温での弾性定数と近藤効果

3-2-5. $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$, PrB_6 , NdB_6 における四重極-歪み相互作用, 四重極-四重極相互作用の比較

第4章 価数揺動物質 SmB_6

4-1. 実験結果

4-1-1. 縦波超音波モード C_{11} と C_L の温度変化

4-1-2. 横波超音波モード C_{44} と $(C_{11}-C_{12})/2$ の温度変化

4-1-3. C_8 の温度変化

4-2. 考察

4-2-1. 弾性定数の絶対値

4-2-2. Sm^{2+} と Sm^{3+} の歪み感受率

4-2-3. 2バンドモデルによる解析

4-2-4. 高圧実験, 比熱との比較

4-2-5. バルクモデュラスと格子定数

第5章 結論と今後の課題

文献

謝辞

論文内容要旨

希土類化合物の試料中に超音波が入射すると、超音波は結晶格子を歪め、局在 4 f 電子の結晶場準位に摂動を与える。この摂動ハミルトニアンは希土類化合物の 4 f 電子状態の電気四重極子と超音波によって誘起された歪みとの相互作用として、 $H_{\text{stms}} = \sum_{r,r'} g_r O_r \epsilon_{r,r'}$ と書ける。ここで、 g_r は結合定数、 O_r は四重極演算子、 ϵ_r は歪みである。結晶場状態に分裂している 4 f 電子の固有関数によって四重極演算子の行列要素は各々異なるので、局在 4 f 電子をもつ希土類化合物の弾性定数の温度変化には結晶場状態に敏感に反映した異常が出現する。このときの弾性定数の温度変化は四重極-四重極相互作用 $H_{\text{qq}} = \sum_{i,r} g_i \langle O_r \rangle O_{r,i}$ を考慮した四重極応答理論によって、

$$C_r = C_r^0 - N g^2 \chi_r^s / (1 - g_r \chi_r^s)$$

で与えられる。 χ_r^s は歪み感受率と呼ばれ、 E_i を結晶場状態 $|i\rangle$ のエネルギーとして次のように定義される。

$$-g_r^2 \chi_r^s(T) = \langle \partial^2 E_i / \partial \epsilon_{r,r'}^2 \rangle - (1/k_B T) \{ \langle (\partial E_i / \partial \epsilon_{r,r'})^2 \rangle - \langle \partial E_i / \partial \epsilon_{r,r'} \rangle^2 \}.$$

上式右辺の第一項はヴァン・ブレック項と呼ばれ、 O_r の非対角成分からの寄与である。第二項、第三項はキュリー項と呼ばれ、対角成分からの寄与である。結晶場の基底状態が四重極子に対して縮退している場合には、キュリー項は低温で発散的に増大し、弾性定数は $1/T$ に比例して減少する。

本研究で取り上げた希土類六硼化物は CsCl 型の立方晶に属する。六硼化物は様々な希土類イオンに対して単結晶が育成されており、系統的な研究が可能である。また、典型的な高密度近藤物質である CeB_6 、価数揺動物質である SmB_6 を含む点でも興味深い。

超音波による希土類六硼化物の 4 f 電子状態を研究するにあたって、参照系として 4 f 電子の存在しない LaB_6 の弾性定数の温度変化を測定した。 LaB_6 の弾性定数は全モードで降温とともに増加し、正常な振舞いを示した。 GdB_6 では Gd^{3+} の多重項基底状態の軌道角運動量は 0 であるので電気多重極子は存在せず、四重極-歪み相互作用による弾性定数の減少はなかった。

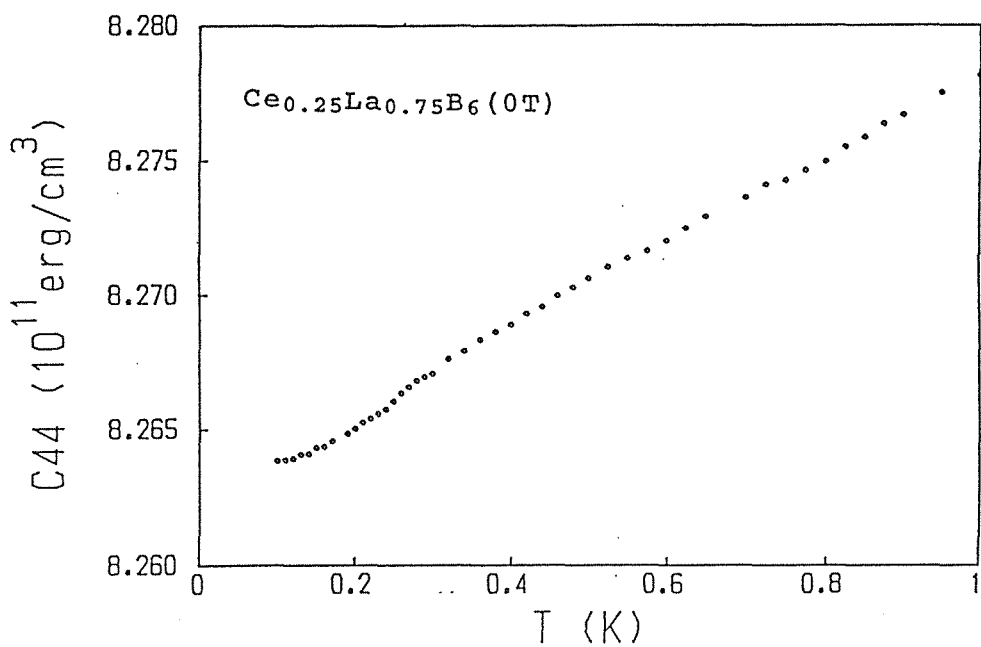
次に、局在 4 f 電子系である PrB_6 及び NdB_6 の弾性定数を測定した。中性子測定等により結晶場状態は確定されており、 PrB_6 の基底状態は Γ_8 であり、 NdB_6 は $\Gamma_8^{(2)}$ である。 PrB_6 の C_{44} には Γ_8 のキュリー項に起因する、 $1/T$ に比例した減少が見られ、四重極応答理論で良く理解できた。減少の大きさは 400K から 7 K まで 29% である。 NdB_6 の C_{44} にも 400K から 8 K まで 35% に及ぶ減少が観測された。 C_{44} の温度変化は PrB_6 と同様に四重極応答理論によって良く理解でき、 $\Gamma_8^{(2)}$ のキュリー項からの寄与が支配的である。さらに典型的な高密度近藤物質である CeB_6 の弾性定数の測定も行った。結晶場状態は中性子によって確定されており、 Γ_8 が基底状態で 534K に Γ_7 がある。 CeB_6 では四重極-四重極相互作用により、3.3K で常磁性相から反強的四重極秩序相である II 相へ転移する。 CeB_6 の C_{44} にも 40K から 3.3K まで Γ_8 基底状態に起因する 1.1% の減少が見られた。 C_{44} の常磁性相における温度変化は局在 4 f 電子系と同様に四重極応答理論によって説明でき、近藤

効果の影響はない。 CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 の C_{44} モードの四重極-四重極相互作用を比較すると、3者とも絶対値に大きな違いはないが、 CeB_6 及び PrB_6 では反強磁性的なのに対し、 NdB_6 では強磁性的である。 C_{44} モードの四重極-歪み相互作用は4f電子数の増加にしたがって CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 の順に大きくなり、 NdB_6 では CeB_6 の4倍程度になる。この原因はまだ明かでない。

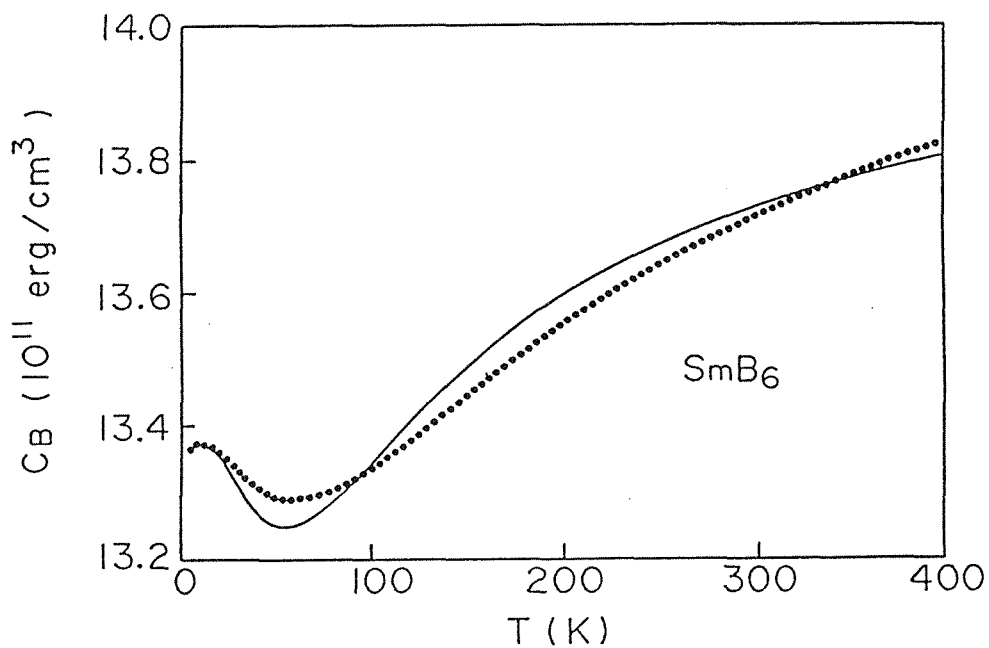
CeB_6 の希釈系 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ($x=0.25, 0.5$)は典型的な高密度近藤物質で、近藤温度はCe濃度によらず約1Kである。帯磁率等により結晶場状態は CeB_6 と同じであるとされている。これらの物質では相転移がなく、 Γ_8 基底状態に対する近藤効果の影響を明らかにできると期待された。 $\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{B}_6$ の C_{44} は2K以上の温度では Γ_8 基底状態のキュリー項への寄与により $1/T$ に比例して減少するが、2K以下では四重極応答理論に従わない。さらに100mK近傍では C_{44} の温度変化は小さく、 Γ_8 の電気四重極子が消失することを示す。 $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$ においても3Kより高温側では、 C_{44} は $1/T$ に比例して減少するが、3K以下では四重極応答理論に従わず、100mK以下では小さな温度変化を示す。不純物領域での $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の帯磁率は一重項束縛状態ができ、4f電子の磁気モーメントが消失するため、100mK近傍で温度依存性が小さくなることが知られている。弾性定数の測定から一重項束縛状態では超音波で観測する電気四重極子も消失すると結論できる。

SmB_6 は Sm^{3+} と Sm^{2+} が6:4の比で存在する典型的な価数揺動物質で、フェルミ準位近傍に160K程度の狭いエネルギーギャップをもつ4fバンドが存在し、半導体的な性質を示す。このエネルギーギャップ発生の機構が問題となっている。この物質は150K以下で負の熱膨張率をもち、弾性的にも異常な性質を示す。本研究では、 SmB_6 の弾性異常と特異なバンド構造との関連を研究するため弾性定数の温度変化を測定した。負の熱膨張率のために圧電素子を試料に接着しても低温で剥離し、精度の良い測定ができないため、試料表面にZnOの圧電膜をスパッタ法で育成して測定した。ZnO結晶のc軸を結晶表面に対して傾けて成長させることによって縦波と同時に横波も励振させ、横波モードの弾性定数の測定も行なった。 SmB_6 では等方的な歪みに対応するバルクモジュラス C_B に最も大きな異常が観測された。 C_B は400K以上の高温から降温とともに減少し、60Kで極小となる。高密度近藤系の CeB_6 では C_B に大きな異常はない。また、 SmB_6 の C_{44} にも異常な温度変化が観測された。これらの異常は Sm^{3+} と Sm^{2+} の局在した4f電子の歪み感受率の重ね合わせでは説明できず、4f電子の四重極子が局在状態とは異なっていることを示している。本研究では SmB_6 の弾性定数の温度変化の異常がフェルミ準位近傍に存在する状態密度の大きな4fバンドに起因すると考え、単純な2バンドモデルを用いて実験結果を再現することを試みた。4fバンド間のエネルギーギャップが歪みによって変調を受けると、系の自由エネルギーが変化し、自由エネルギーの2階微分である弾性定数も変化する。2バンドモデルを用いると弾性定数の温度変化を再現でき、エネルギーギャップは160Kと見積もられた。

その他に、希土類六硼化物の C_{44} はランタノイド収縮にともなって、大きく減少することが明らかになった。 TbB_6 の C_{44} は LaB_6 の C_{44} の約 $1/2$ の大きさしかない。このことは硼素の骨格が格子定数の減少にともない C_{44} モードの変形に対して不安定になることを意味する。今後、この傾向が DyB_6 まで続くのかを研究する必要がある。



$\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{B}_6$ の弾性定数 C_{44} の極低温領域の温度変化（零磁場）。



SmB_6 の弾性定数 C_B の温度変化。

論文審査の結果の要旨

超音波で測定される希土類化合物の弾性定数の温度依存性には、物質中の 4 f 電子状態を敏感に反映した異常が見られる。本論文では希土類六硼化物を取り上げ、局在 4 f 電子系である PrB_6 、 NdB_6 、高密度近藤物質 CeB_6 および価数揺動物質 SmB_6 などの 4 f 電子状態と超音波との相互作用の系統的な研究を行なっている。

論文では、4 f 電子の存在しない参照物質 LaB_6 の弾性定数は降温とともに単調に増大し、正常な振る舞いを示すこと、軌道運動が零である GdB_6 には電気多重極子が存在せず、四重極-歪み相互作用による減少が存在しないことを確認している。

次に局在 4 f 電子系である PrB_6 、 NdB_6 および高密度近藤物質である CeB_6 の弾性定数、とくに C_{44} には、これらの系の基底状態がいずれも四重極子で縮退していることを反映した減少が見られることを示した。この状態を、四重極-四重極相互作用も考慮した四重極応答理論で解析し、 C_{44} の四重極-歪み相互作用は、 CeB_6 、 PrB_6 、 NdB_6 の順に増大すること、四重極-四重極相互作用は CeB_6 、 PrB_6 では反強磁性的であり、 NdB_6 では強磁性的であることを示した。

高密度近藤効果を示す希釈系 $\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{B}_6$ 、 $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$ には零時場で相転移が存在しないことに着目し、極低温領域までの C_{44} の温度変化を測定し、近藤温度 $T_K \sim 1\text{ K}$ より高温度では四重極応答理論で説明できるが、低温域では理論に従わず、100mK 以下では温度変化を示さないことを明かにした。この結果は、この系の Γ_6 基底状態は、近藤効果により一重項状態を形成し、磁気モーメントのみならず四重極子も消失していることを明確に示しており興味深い。

価数揺動物質 SmB_6 は低温で負の熱膨張を示すため、 LiNbO_3 圧電素子による超音波実験は不可能であった。本論文ではスパッタ法による ZnO 圧電膜の作製法を確立することにより、精度の良い超音波実験に成功し、 SmB_6 のバルクモジュラス C_B には、この系の価数揺動状態を反映した異常があることを見いだした。フェルミ準位にエネルギーギャップをもつ 4 f バンドを仮定し、 C_B の温度変化の解析に成功し、エネルギーギャップ $\Delta = 160\text{ K}$ を得ており、他の実験と良く一致している。

本論文は、超音波測定が局在 4 f 電子系のみならず、高密度近藤系、価数揺動状態の研究に対しても有効な手段であることを示しており、高く評価できる。また、磁性物理学での自立した研究活動を行なうに必要な能力と学識を有していると判断できる。よって中村慎太郎提出の本論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。